



TITLE:

# 三酸化タングステンに関する二三の考察

AUTHOR(S):

児島, 俊臣

---

CITATION:

児島, 俊臣. 三酸化タングステンに関する二三の考察. 物性研究 1970, 14(4): 275-297

ISSUE DATE:

1970-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88120>

RIGHT:

# 三酸化タングステンに関する二三の考察

近畿大・理工 児島 俊 臣

(6月19日受理)

## § 1. はじめに

酸化タングステンは、Wの原子価が1～6価で酸化物を作ったもので、 $W_2O$ 、 $W_2O_3$ 、 $WO_2$ 、 $W_2O_5$ 、 $WO_3$  等である。この内4価以上で酸化物になった場合は比較的安定である。これらの内で特に $WO_3$  (三酸化タングステン) は安定な物質として物理的に興味をもたれている。この $WO_3$  は、長沢氏<sup>1) 2) 3)</sup> と B.T. Matthias<sup>4)</sup> によって高誘電率の物質として報告されてから強誘電体として注目されるようになった。

$WO_3$  の単結晶を得るには、普通昇華法によるが、市販の $WO_3$  の粉末を蓋付きの石英管又は白金坩堝 (最適) に入れて空気中で $1340 \sim 1370^\circ C$  に保ってやればよい。しかし24時間程度育成しても2mm位にしかならず出来る数も少ない。大きな単結晶が必要なときは高圧昇華法<sup>5)</sup> を用いねばならない。いずれの方法に従っても single domain の大きな単結晶を得るのは困難である。又出来た結晶の殆んどがC面結晶である。結晶を上記の温度域で作ると $1340^\circ C$  附近では淡茶黄色で $1370^\circ C$  附近では黄緑色になる。淡茶黄色になるのは、 $WO_3$  以外の低位の酸化物やアルカリ、水分等の影響と云われている。又高目の温度で育成され、且成長のよい結晶には、a軸とb軸に平行に hills<sup>5)</sup> icks とよばれる短かい線が現われる。

$WO_3$  の単結晶は、室温では単斜晶系に属し、単位胞に4つの $WO_3$  分子が含まれている。その結晶構造は、図1の如く perovskite 型 ( $ABO_3$  型) でAの格子点が欠けていて、W原子がO原子の作る八面体の中心附近にいる。格子常数は、構造解析を行なった人達によって多少の差があるが、谷崎氏<sup>6) 7) 8)</sup> によれば、 $a=7.30 \text{ \AA}$ 、 $b=7.53 \text{ \AA}$ 、 $c=3.68 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90^\circ 54'$  である。このような $WO_3$  の単結晶は、Zn 気圏で熱処理されると緑色の縞模様を呈する。<sup>9) 10) 11)</sup> この縞模様がZn 気圏以外の熱処理で出現するかどうか観察し、同時に熱処理効果の電氣的・光学的性質に及ぼす影響を考察した。

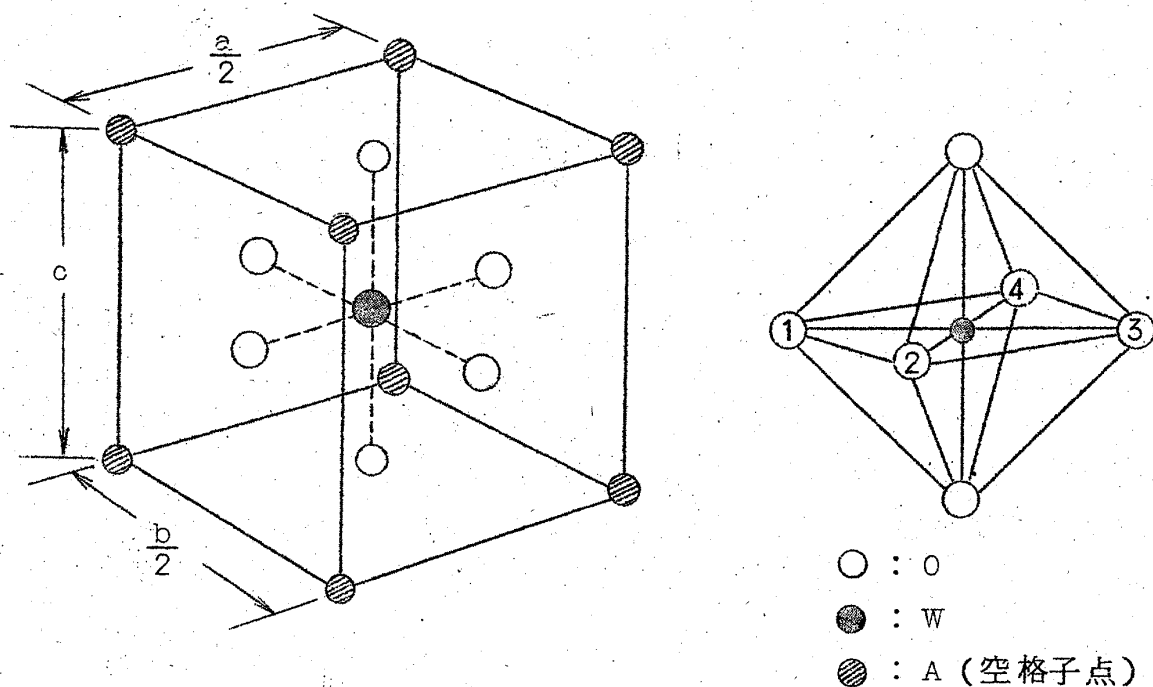


図1  $W O_3$  の結晶構造

## § 2. $W O_3$ の熱処理効果と縞模様

$W O_3$  の極めて薄い単結晶には、熱処理によって特徴的な緑色の斜格状縞模様が現われる。この縞模様は、真空に出来るガラス管内に  $Z_n$  の顆粒と極めて薄い  $W O_3$  の単結晶とを並べて置き  $10^{-2}$  Torr 程度の低い真空状態で管内の温度を除々に上げて  $450 \sim 500^\circ C$  に到ればよい。この模様は、熱処理条件の違いによって差があるが、大体

(3 4 2) ( $\bar{3}$  4 2) 面に行行に出現する。<sup>9) 10)</sup> 図2は、筆者の実験で得られたものの模写図である。<sup>11)</sup> この時の条件は、真空が  $6 \times 10^{-2}$  Torr, 加熱速度は毎分  $7 \sim 8^\circ C$  であり  $450^\circ C$  で15分間保った場合である。この模様の生成する原因は今のところ不明であるが、Na や Hg では規則性のある模様は出来ない。しかしこれら以外の金属又は他の条件（例えば、色々なガス気圏等）

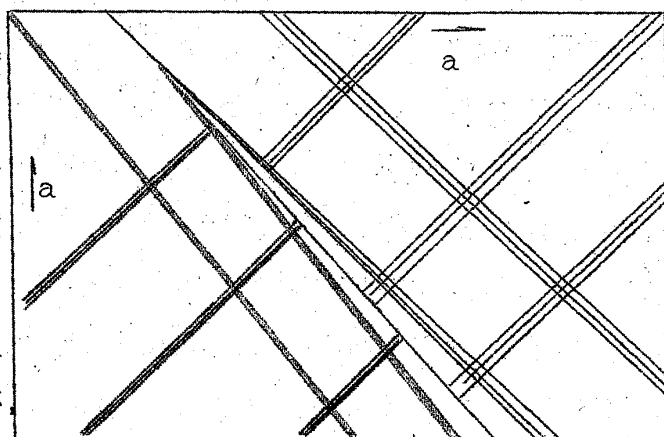


図2  $W O_3$  単結晶にみられる斜格状縞模様の例

でも出現するかも知れない。

この縞模様の本質が何であるか知ること重要であるが、 $W O_3$  の色々な実験を行なう時にこの縞の存在が不都合なことになる場合が起り得る。例えば、高温域で真空中に試料を入れて測定するとき炉内の金属、不純ガス等で縞が出来ると正味の測定が出来ない。又高温域での電氣的測定に於いては、電極の選び方に重要な意味がある。事実この縞模様は、光学測定中炉内のニクロム線を真鍮製のネジで接続していたことで偶然発見された。<sup>12)</sup>

さて、 $W O_3$  の単結晶が熱処理を受けた時に経験することは、(a) Zn 蒸気がある、(b) 真空中である、(c) 残留ガスがある、(d) 加熱冷却している、(e) 転移点を通っている、等である。これらの内でどれが支配的なのか、或は二・三の条件が重複しているかは解決に時間を要するだろう。しかし、縞模様には、次のような特徴がある。縞のある結晶を空气中に長時間放置すると模様は巾広になったり消える部分が出来る。空气中で加熱すると消える。又真空中での弱い加熱では消失し冷却すると再び現われる、これを繰り返すと消滅する。今のところ Zn 以外では出現しない。縞は結晶の内部に及んでいる。

## 2-1 縞模様の観察

結晶を熱処理する環境の選らび方によって縞模様が現われるかどうか、真空中・空气中・水素気圏・Zn 蒸気気圏について観察を行なった。これらに関する実験は、上に述べた熱処理効果が夫々独立に起るか或は結晶についての縞が Zn とは別に結晶の酸化の促進又は環元によって酸素の挙動が縞と関係するかどうかの知見が得られよう。実験は、熱処理効果を熱処理時間の関数として選らび、夫々15分・30分・60分・120分・180分・240分の時間行なって各時間毎に顕微鏡観察を行なった。その時の結果は、表1の如くである。用いた単結晶は、厚さが35~45 $\mu$ である。

縞は、真空中・空气中・水素気圏では出現しなかった。わずかに水素気圏に顆粒を入れた場合に図3のような模様らしいものが出現した。単結晶では確認出来なかった。Zn 蒸気気圏では、縞が出来ることが Zn の作用については色々推論が立てられる。まず結晶内に Zn が入りこんでいるかどうかを調べた。

試料	条件	温度(℃)	時間(分)	縞
単結晶	真空中 $6 \times 10^{-3}$ Torr	500	240	×
単結晶	空气中 1 気圧	500	240	×
顆粒	水素流量 5cc/sec.	450	120	△
単結晶	水素流量 5cc/sec.	450	120	×
単結晶	Zn 気圏 $6 \times 10^{-2}$ Torr	450	15	○

表 1

## 2-2 Zn の検出

$W O_3$  の縞模様に関して Zn の存在は不可欠のようである。そこで熱処理によって Zn が結晶内に拡散して A の格子点の作る  $(342)$  ( $\bar{3}42$ ) 面 (図 4 参照) に集積すると仮定して実験的に検出を試みた。検出の方法は、X 線によるものと光学的なもので行なった。

### (1) 試料

X 線による場合は、マイクロラウエ、回折線強度、螢光分析の三つの方法を用いた。マイクロラウエに用いた試料は、結晶内に縞模様のある部分と、ない部分とを作りこの二つの部分のラウエ像を撮影した。

回折線強度と螢光分析には、共通の試料で、真空炉内に  $W O_3$  の顆粒を薄くならべ、その近くに Zn の顆粒をおいて  $480^\circ C$  で 30 分間保持し、その後室温まで冷却した。このような操作を繰り返し試料を集める、そして希塩酸に半日程浸して後よく水洗して充分乾燥させた。光学的な方法の内分光分析は、上記と殆んど同じである。又光吸収による場合は、単結晶を未処理の状態で光透過曲線を求めておき、次に真空中で熱処理して光透過曲線を得ておく。最後

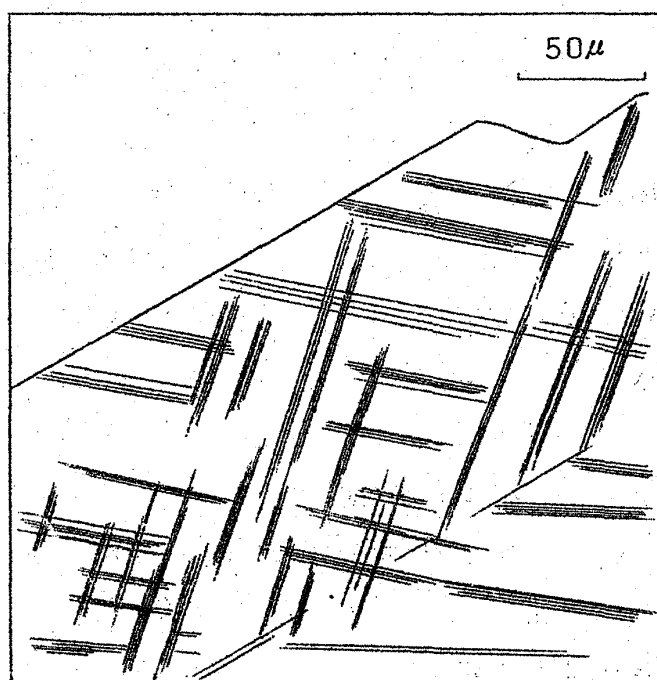


図 3 顆粒結晶を環元した時にみられた縞模様の模写図

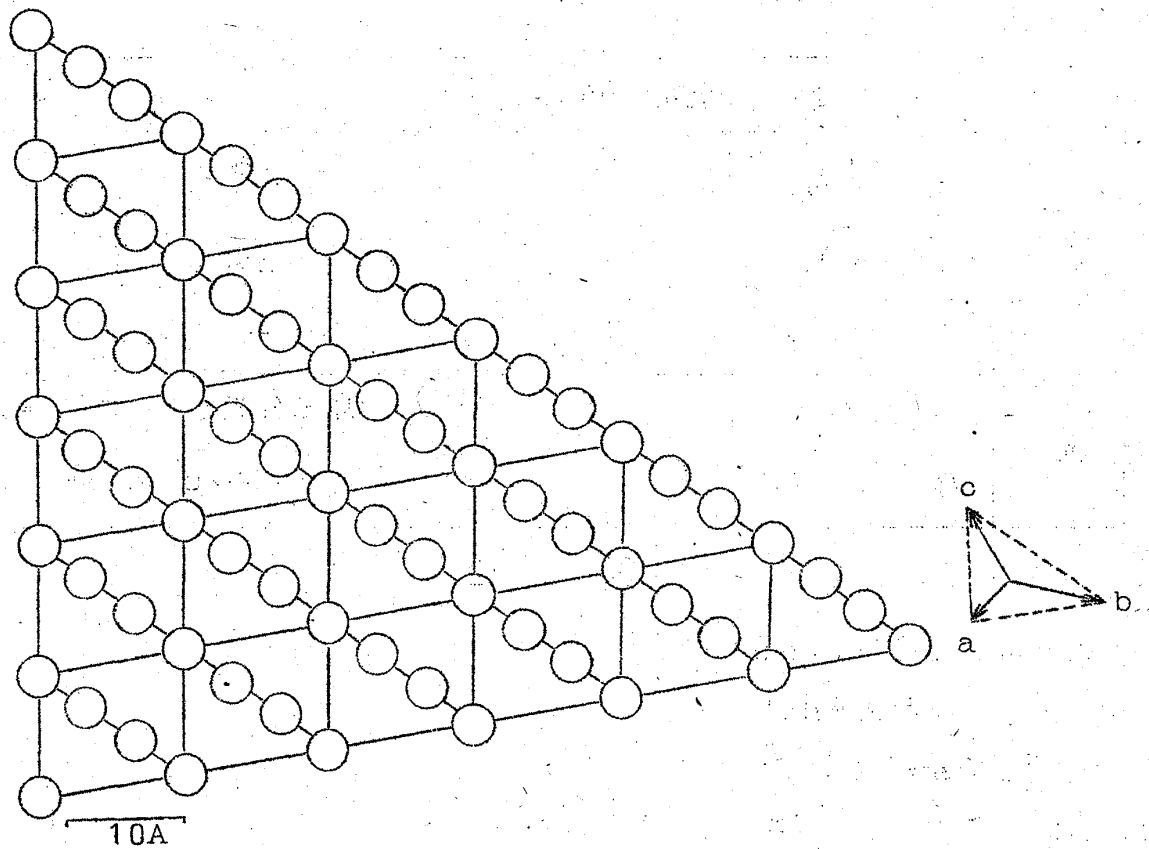


図4  $AB_2O_3$  型 (monoclinic state,  $\beta \approx 90^\circ$ )  
のA席の(3 4 2)面の模式図

に Zn 蒸気気圏で熱処理して縞を持たせて光透過曲線を求める。これから縞の正味の吸収曲線を得る。これを Mie の理論<sup>15)</sup> (アルカリハライド中のコロイドの光吸収についてはよい結果をもたらしている。)と比較した。これについては附録を参照して下さい。

## (ii) 結果

検出を行なった実験の結果は、表2に示している。

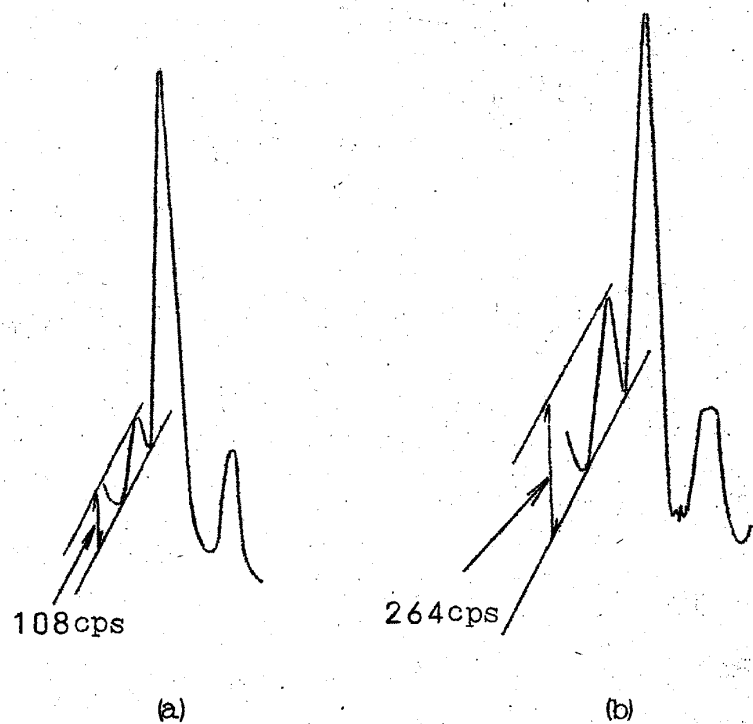
マイクロラウエの場合は、 $WO_3$  の対称性によるラウエ像と Zn による反射点が出るべきだが、縞の部分と結晶部分とで差がなかった、又 Zn が無秩序に拡散していると弱いハローが出るだろう。これも現われなかった。

回折線の場合は、もし(3 4 2)面に Zn が存在し消滅則で消えないなら、(3 4 2)面からの反射が出ると期待したが、未処理の試料と熱処理した試料とで回折線全体が殆んど変らなかった。

	方 法	回折線等の変化	Zn	装 置
X 線	マイクロラウエ	×	×	理学電機製 マイクロビーム, 写真
	回折線強度	×	×	理学電機製
	螢 光 分 析	○	×	ガイガーフレックス
光	分 光 分 析	×	×	島津分光器, Q.L型, 写真
	光 吸 収	○	○	日立ダブルビーム, 分光光度計

表 2

螢光分析の場合は、図5の如く未処理の時と熱処理した試料とで差が認められた。しかしこの差は、Znが結晶内に存在していると解釈するよりも熱処理によって低い原子番号の原子が  $W O_3$  に添加されて、これらの原子による散乱X線が  $Zn K_{\alpha}$  に重なっているとすべきである。<sup>14)</sup> 又X線発生管の陽極(W)にZnが不純物として必ず含まれているので、微量なZnの検出には不利は避けられない。分光分析の結果は、Znが微量すぎるのかZnの線は現われなかった。光吸収では、 $W O_3$  中にコロイド状Znが存在すると仮定して

図5 X線螢光分析に於ける  $Zn K_{\alpha}$  線(a)  $W O_3$  の未処理顆粒(b) Zn 気圏で熱処理した  $W O_3$  顆粒

理論的に計算した光吸収が実験と定性的に一致した。

### 2-3 結 論

Zn に関する 5 つの方法による追跡は、この内 4 つまでが結晶内の Zn の存在に否定的であった。蛍光分析の結果は、熱処理によって  $W O_3$  が酸化を促進されるか或は Zn の媒介で  $W O_3$  に炉内の不純物が運びこまれる可能性を示している。光吸収による結果は、これを支持する他の実験がない。しかし、アルカリハライドについての W.T.Doyle<sup>15)</sup> や A.B.Scott et al.<sup>16)</sup> の成功例からみて、ある程度の信頼はもてよう。

$W O_3$  と Zn の相互関係は複雑で解決にはまだ日数が必要だろう。

### 附 録

光吸収の実験は、初めに、 $W O_3$  単結晶 (C 面結晶) を未処理の状態ですべて透過率を測定する。次いで真空中で熱処理して透過率を調らべる。

最後に Zn 蒸気気圏で熱処理して縞模様の出現した状態で透過率を測定する。これらの結果は図 7 に示している。図 7 は、図 6 の (a) (b) (c) の曲線から、真空中の熱処理、Zn 気圏の熱処理、それに縞模様による吸収をまとめて示している。

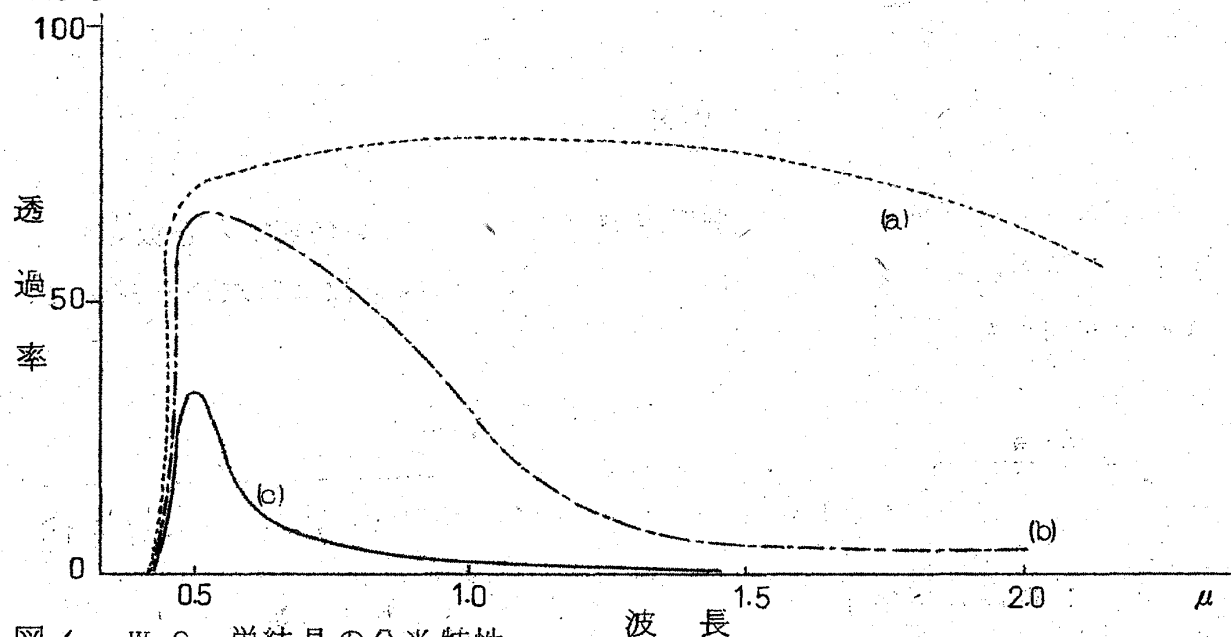


図 6  $W O_3$  単結晶の分光特性

(a) 未処理結晶 (b) 真空中熱処理 (c) 縞模様をもっている時



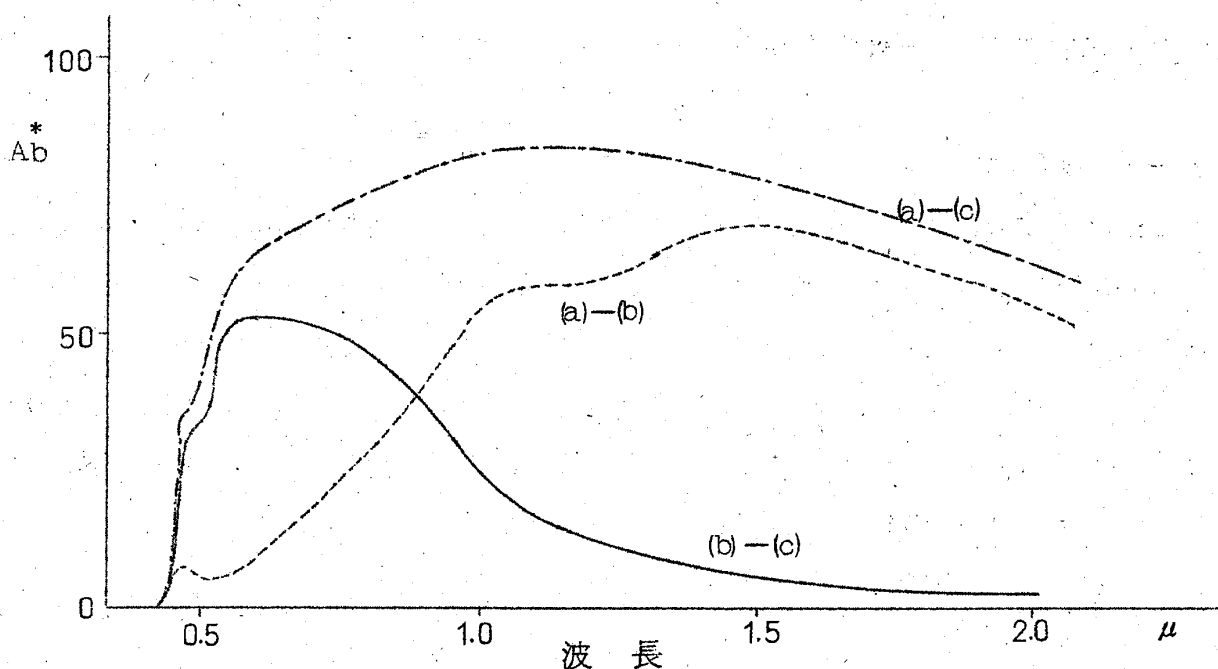


図7 W O<sub>3</sub> の単結晶の吸収曲線

(a)-(c) : Zn 気圏の熱処理による吸収

(a)-(b) : 真空中の熱処理による

(b)-(c) : 縞模様による吸収

\* : Ab は, 図6から曲線 (a), (b), (c) を夫々  $I^a, I^b, I^c$  として, 例えば, (a)-(c) の  $Ab^{(a)-(c)}$  は,

$$Ab^{(a)-(c)} = \frac{I^a - I^c}{I_0} \times 100\%$$

とした。  $I_0$  : 入射光

この縞模様による吸収を W O<sub>3</sub> 中にコロイド状の Zn が存在すると仮定して G. Mie の理論から計算した。Mie の理論による消滅係数  $k$  を求める計算は, Doyle の利用した方法<sup>15)</sup>を用いた。

$$k = \frac{36\pi NV}{\lambda} \cdot \frac{(n^2 k' / n_0)}{[(n/n_0)^2 + (nk'/n_0)^2]^2 + 4[(n/n_0)^2 - (nk'/n_0)^2 + 1]}$$

ここに  $n_0$  : 結晶の屈折率

$N$  : コロイド粒子の数/cc

$n$  : コロイド金属の屈折率

$V$  : コロイド粒子の体積

$nk'$  : 金属の吸収係数

$\lambda$  : 空気中の光の波長

用いた数値は,  $n_0 = 2.542$ ,<sup>17)</sup>

$\lambda$  と  $n$ ,  $nk'$  の数値は, Amer. Inst. Phys. H.B Vol. 6

(1957) から引用した。この

消滅係数  $k$  と吸収係数  $\alpha$  とは

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} k \text{ の関係を用い } 36\pi N V$$

は常数とおいた。又実験上の吸収

係数は, 光学的密度に比例すると

した。この計算と実験の結果は,

図8の如くであった。

吸収係数 (任意目盛)

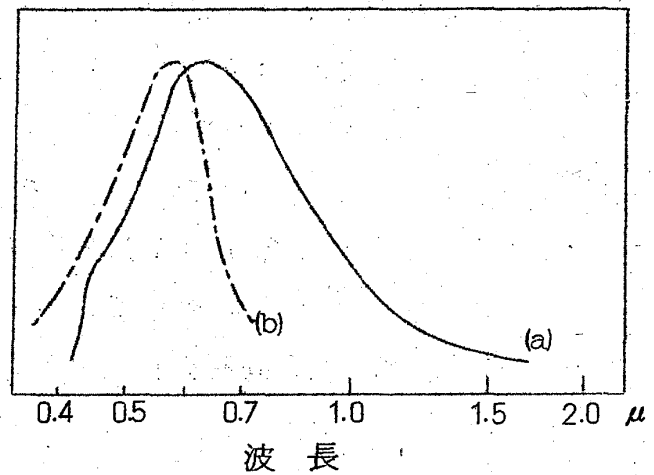


図8 縞模様による吸収係数

(a) 実験値 (b) 計算値

### § 3. 電氣的考察

#### 3-1 $W O_3$ 単結晶の電氣的性質

$W O_3$  は,  $BaTiO_3$  に次いで見い出された強誘電体と云われている。誘電率の測定は, 古く 1931 年 A. Beet<sup>18)</sup> によって試みられたが, 高電場での測定は不成功に終わった。 $W O_3$  に関する強誘電性は, 長沢氏<sup>1) 2) 3)</sup> がタングステン酸化物の高誘電性を指摘し, その中で  $W O_3$  を特に高誘電性物質として焼成磁器について高周波域で誘電率 ( $\epsilon$ ) が 2000 以上の値をとることを示した。この報告以後  $W O_3$  は, 強誘電体として注目された。今日,  $W O_3$  の  $\epsilon$  は, 強誘電相で 300 位とされている。<sup>19)</sup> この結晶には, いくつかの転移点がある。

900°C では, tetragonal-tetragonal で対称性が変化し 900°C 以下では antiferro-electric で, 700°C 附近 (685°C : Cooling 720°C : heating) で orthorhombic に移り, 330°C から 0°C まで, monoclinic で antiferro が続く。0°C を過ぎると ferroelectric になる。0°C 以下では, 特徴的な履歴があり, 温度を下げると -50°C monoclinic の対称性が高くなり, 逆に結晶の温度を上げたときは, -10°C で ferro. が消える。この -50°C より高目の温度域では,  $\epsilon$  に大きな異方性 ( $\epsilon_a =$

$9 \times 10^4$ ,  $\epsilon_b = 4 \times 10^4$ ,  $\epsilon_c = 6 \times 10^3$ )<sup>19)</sup>がある。 $\epsilon$ は、温度を上げて行くと高い導電性のために測定出来なくなる。

$W O_3$ の単結晶は、先天的に金属性正イオンが過剰な結晶に属し、 $W O_3$ の高い導電性は、強誘電体としてよりも半導体的性質に興味をもたれるようになった。 $W O_3$ の導電性についての測定は、S. Sawada<sup>20)</sup>によって紹介され、permittivityの温度依存性において500°C~700°Cの間で顕著な変化を示すことを示した。電流(I)電圧(V)特性は、非直線性で温度をパラメーターとして測定された。そして、 $W O_3$ のI-V特性は、異常性である。半導体的な性状は、D.C固有抵抗( $\rho$ )について、室温から700°C附近までは、 $\rho = \rho_0 e^{\phi/2kT}$ の型で与えられ、activation energy  $\phi$ は、2.2 eVを得ている。

又、S. Sawada and G.C. Danielson<sup>21)</sup>は、更に詳しく $\rho$ の温度依存性を調べ室温で $\rho = 0.17 \Omega \text{ cm}$ を得ている。加えてホール係数(R)も測られて $R = +6.2 \text{ cm}^3 / \text{coul.}$ の値を示している。この報告においても $W O_3$ が非オーム性であることを指摘し、結晶の個性と考えられている。

そして結晶による整流特性を示すものもあると云っている。一方谷崎氏<sup>22)</sup>は、 $\rho$ について100°C~-70°Cの間で測定を行なった。そしてAuの蒸着電極を用いても整流特性の起ることを認めた。室温では、 $\rho = 0.4 \Omega \text{ cm}$ であり、 $\rho$ は、17°Cで0.7~0.4、-40°Cでは1桁程の飛びの現われることを指摘した。しかしこの飛びの生じる温度は、前述の転移温度と直接にはむすび付かない。筆者は、 $W O_3$ 単結晶の半導体的性質と§2で述べた縞模様に関する熱処理効果とを結び付けて、熱処理効果と電流電圧特性、それにStressの影響を実験した。

### 3-2 電氣的実験

電氣的な測定を行なうまえにまず炉から取り出されたままの $W O_3$ の単結晶(未処理結晶とよぶ)を色々の厚さで用意し、それらの示す電流電圧特性を調べた。用意した装置は、以前報告<sup>23)</sup>した時の電氣回路と同様で白金押し付け電極である。電極部は、一枚の白金電極板を固定した絶縁板の上に貼り付ける。これに対向するもう一枚の電極は細く長い絶縁棒に取り付ける。この棒は、上

下には自由に動くが左右には嵌め込み溝で移動しないように取り付けてある。そして棒の先端には、棒の自重以外の圧力が加えられるように分銅皿がついている。

実験は、試料の選択から始めた、単結晶は § 2 と同じ厚さである。そして用意した未処理結晶を電極間にはさみ一定の電圧のもとで電流と時間の関係を調べた。そして図 9 の如く安定した充電電流と充分時間後の漏れ電流の得られた結晶を用いた。これらの試料について電流と電圧の関係を測定したら図 10 - (a), (b) の如きオーム性に近いものと非オーム性を示す二様のものがみられた。そして熱処理を受けた試料で測定に特徴的な現象を示したものをここに述べる。

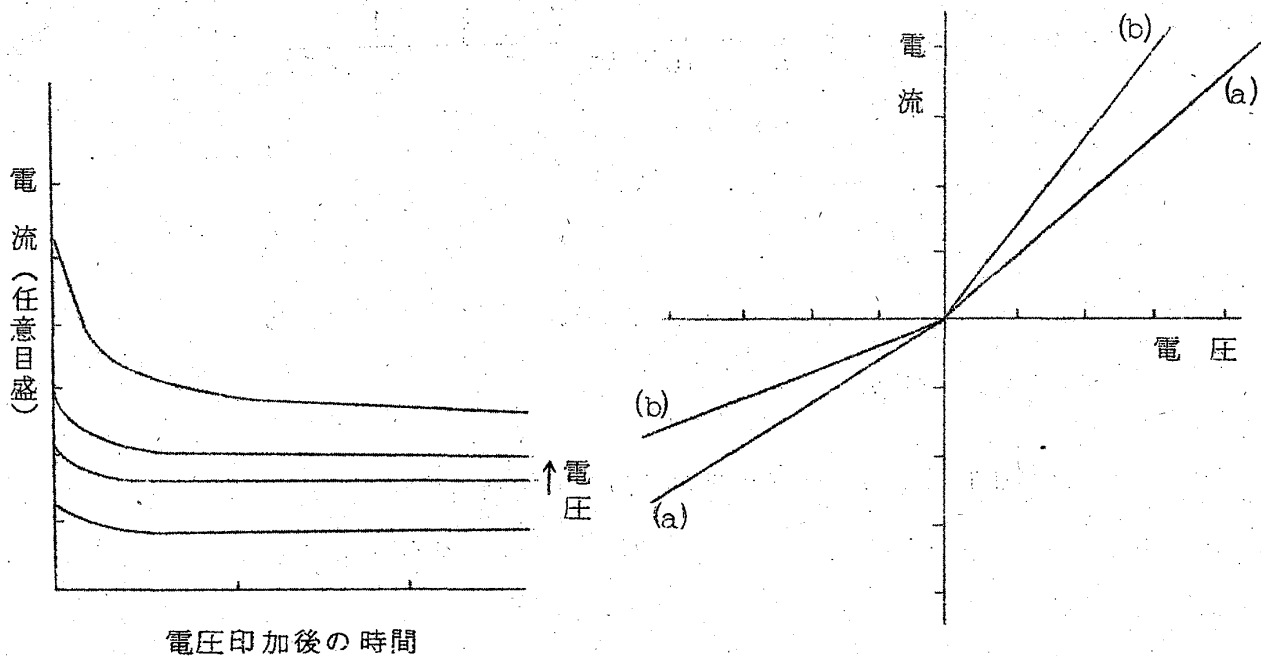


図 9  $W O_3$  単結晶の漏れ電流  
(パラメーターは電圧)

図 10  $W O_3$  単結晶の電流電圧特性  
(a) ohmic (b) non-ohmic

#### (i) 真空中の熱処理

真空中の熱処理は、 $6 \times 10^{-3}$  Torr. で毎分  $7 \sim 8^\circ C$  の加熱速度で  $500^\circ C$  まで温度を上げた。

その後は、炉を取り除いて冷却した。この熱処理を受けた結晶の中で、未処

児島俊臣

理の時に図11-(a)のような電流電圧特性を示していたのが図11-(b)に示す関係に変化したものが見いだされた。この関係は、顕著なものでないが<sup>21)</sup><sup>22)</sup>整流特性になっている。整流特性については、沢田、谷崎氏の未処理結晶についての報告にみられる。

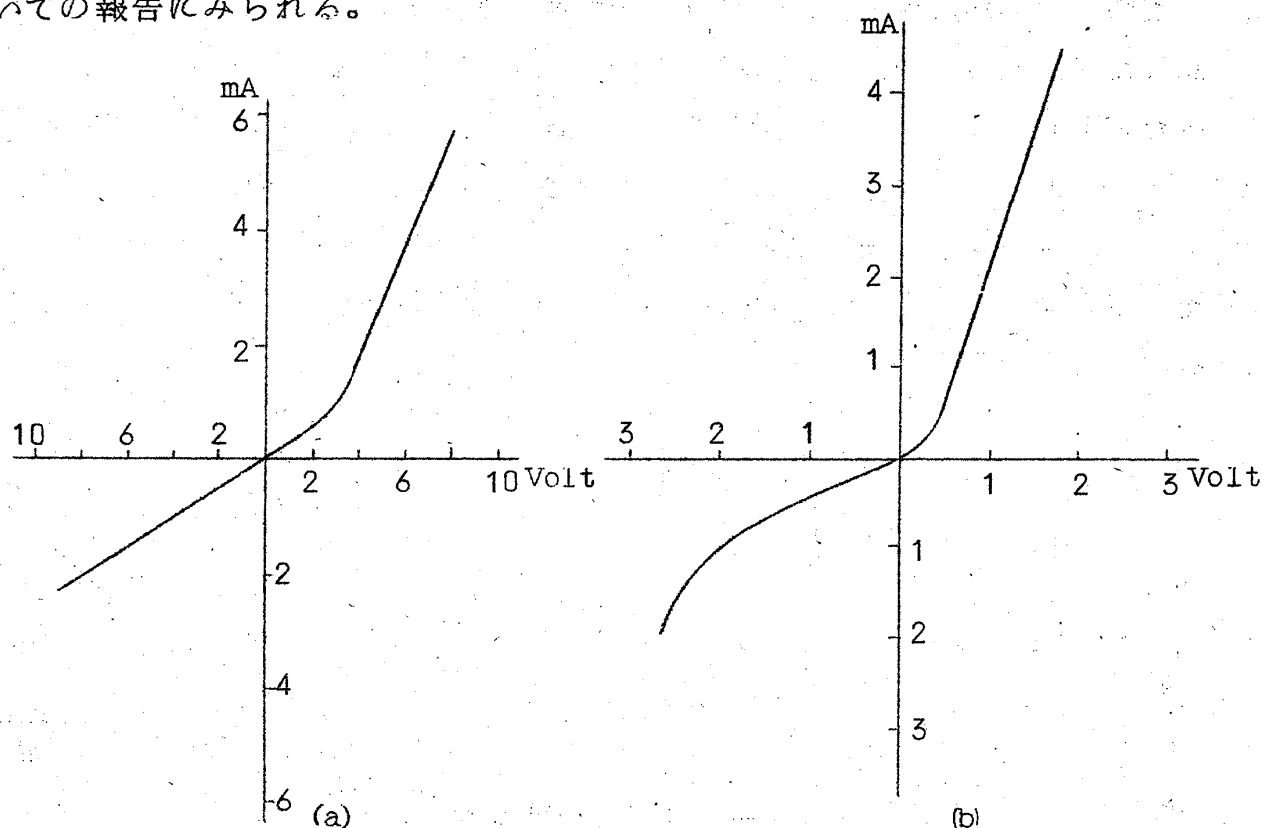


図11 W O<sub>2</sub> 単結晶の電流電圧特性

(a) 未処理の時 (b) 真空中熱処理

## (ii) 水素気圏

水素気圏での熱処理は、表1の条件で加熱速度は(i)と同じである。そして最高温度480°Cから水素を流しながら除冷した。この場合には、未処理のとき図12-(a)の関係を示していたものが環元によって図12-(b)の如く電流値が2桁程大きくなり、同時に小さい turn-over 現象も現われた。又電流電圧の関係に履歴現象が生じた。

## (iii) 亜鉛蒸気気圏

Zn 気圏の熱処理は、表1の条件で行なわれた。そして試料には縞模様の含

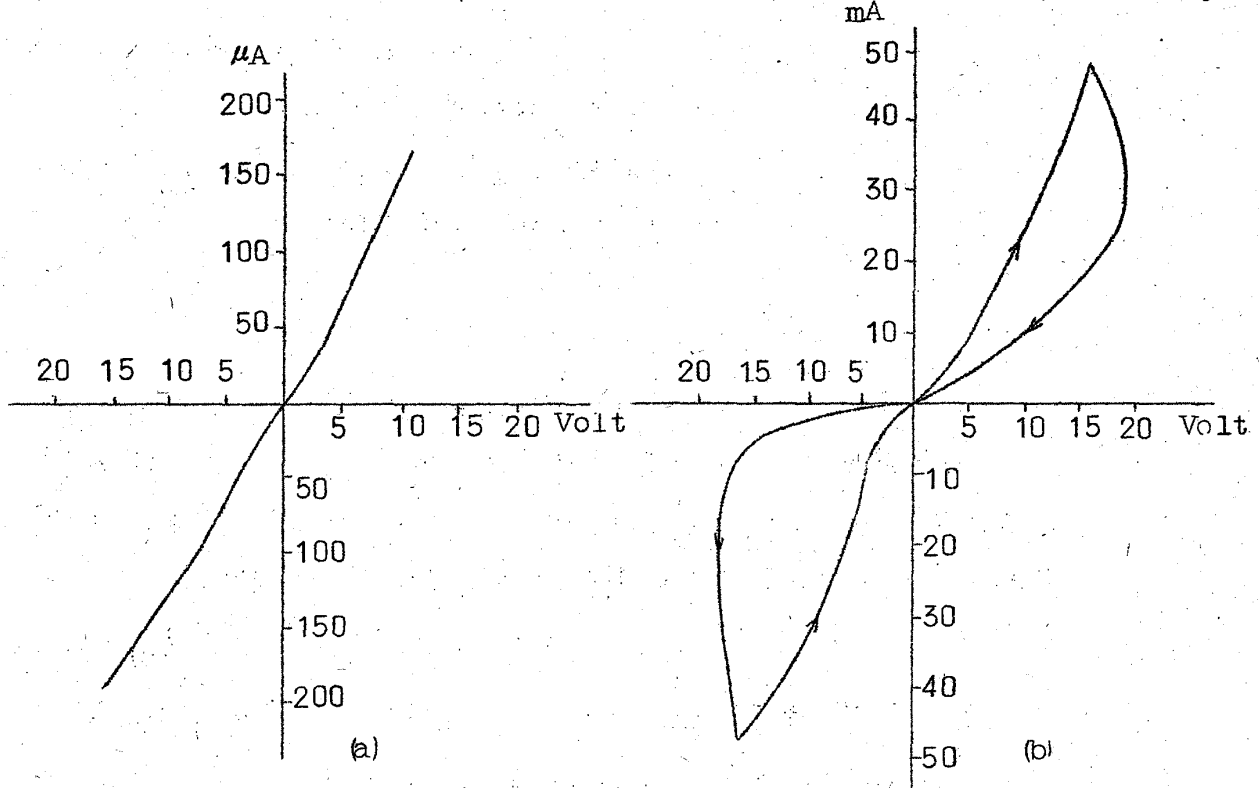


図 1.2 環元された  $WO_3$  単結晶の電流電圧特性

(a) 未処理

(b) 環元後

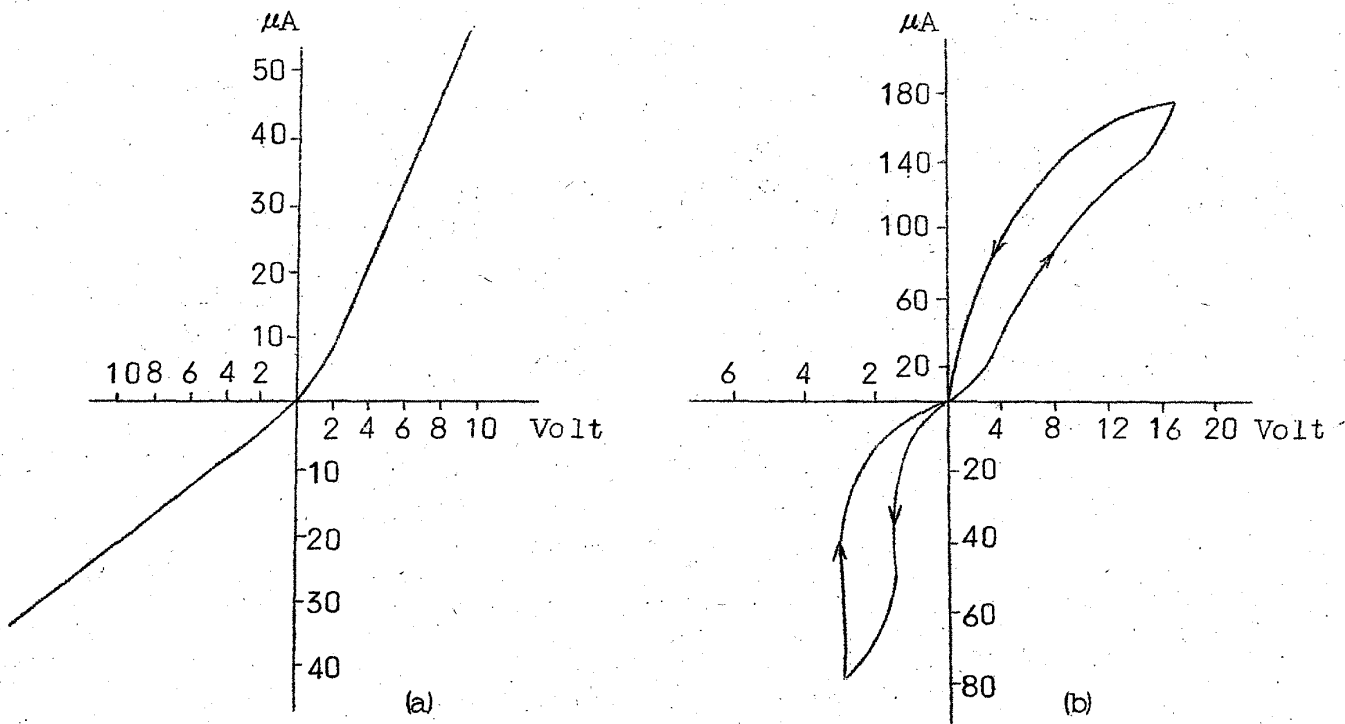


図 1.3 Zn 気圏で熱処理された  $WO_3$  単結晶の電流電圧特性

(a) 未処理

(b) 熱処理後

児島俊臣

まれた状態で測定した。なお結晶表面に起る熱処理効果も亦含ませるため試料は炉から取り出したまま用いた。この場合の未処理結晶との比較は、図13-(a), (b) に示している。Zn 気圏で熱処理した時の変化の特徴は、電流値に大した変化は生じないが、電流電圧の関係に履歴現象が伴なり。

#### (IV) 圧力効果

真空中で熱処理(30分)を受けた結晶の中で厚さ $37\mu$ で面積 $0.18\text{ mm}^2$ の結晶について圧力と電流電圧の関係を実験した。試料を電極間にはさみ除々に圧力(P)を加えて行くと電極間電圧(V)をパラメーターにして電流(I)と圧力(P)の関係は、図14の如き結果を得た。これらの曲線は、Vに無関係にあるPのところでは peak をもつ、この peak に到るまでは  $1/(\frac{\partial P}{\partial I})$  は、図15-(a)の如く一定の割合で増加し、peak を過ぎると  $1/(\frac{\partial P}{\partial I})$  は、図15-(b)のように一定の値となる。この圧力効果は、厚みのある結晶では殆んど観測されず、極めて薄い結晶では割れ目が生じて測定がうまく行なえない。

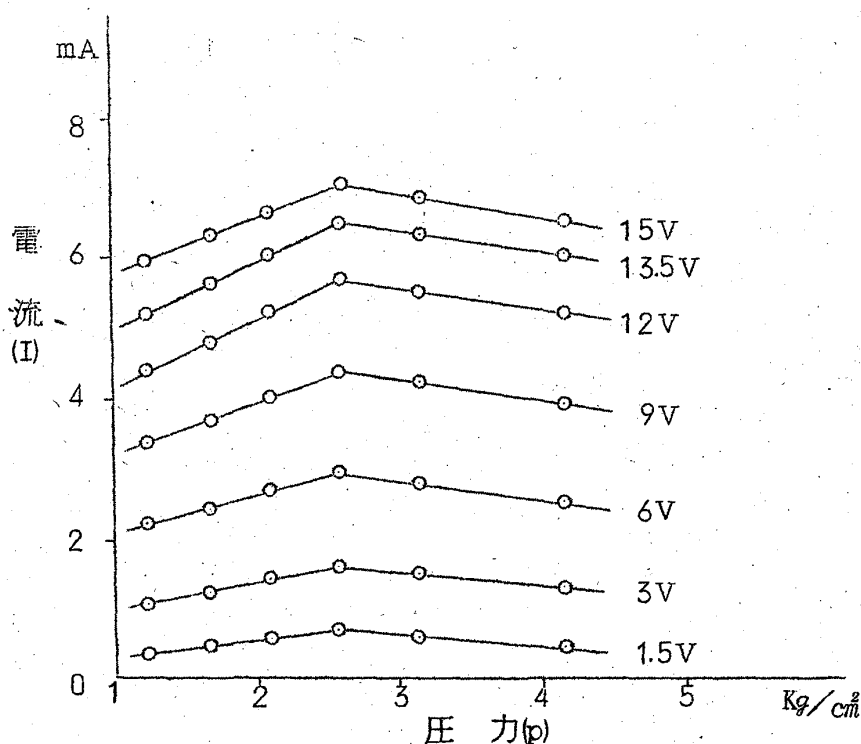


図14 真空中で熱処理された  $\text{W O}_3$  単結晶の圧力効果  
(パラメーター印加電圧)

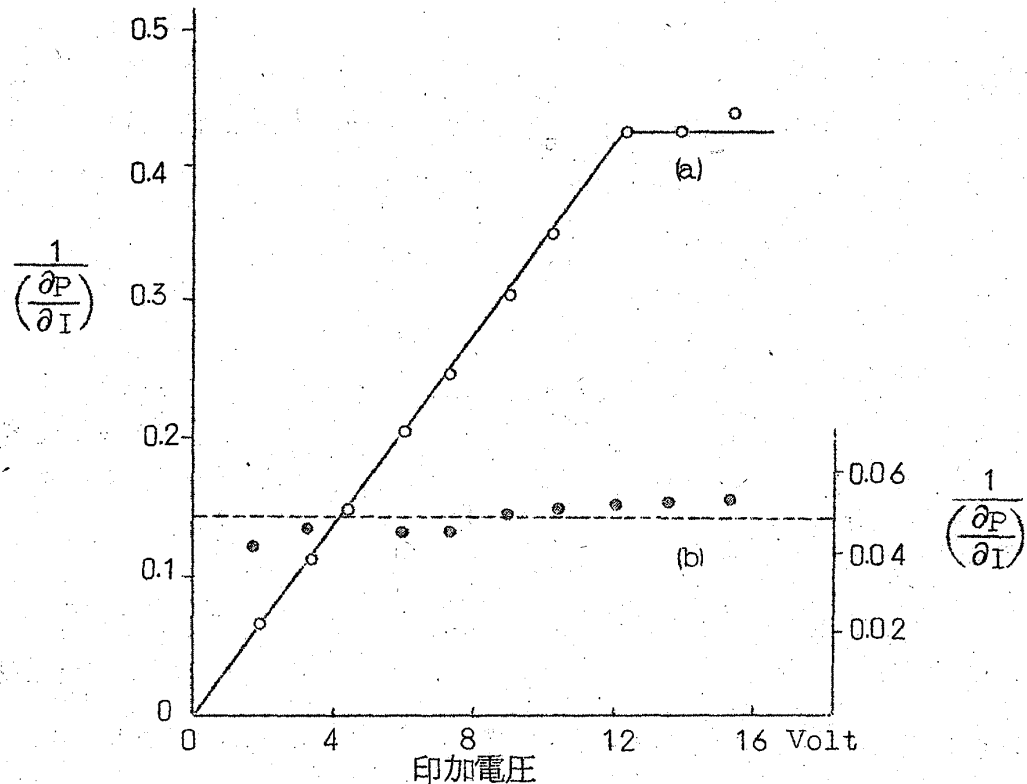


図 15 圧力勾配と印加電圧の関係

(a) 電流の増加域 (b) 電流の減少域

## 3-3 結果の考察

$W O_3$  の熱処理効果を考察する前に同じ  $A B O_3$  型の  $BaTiO_3$  の電気伝導の報告<sup>24)</sup>を参考にしておこう。 $BaTiO_3$  は、環元を受けると  $2.5 \mu$  附近に広い吸収を生じる。これは、結晶に酸素欠陥 ( $O$  欠陥とよぶ) を生じこの欠陥が電荷の中性を保つために電子が捕らえられ、この電子の励起によって起こる。この電子のエネルギー準位は、伝導帯の下約  $0.5 \text{ eV}$  のところにある。又一方  $BaTiO_3$  は、環元によって電気伝導の活性化エネルギーは、 $0.6 \text{ eV}$  になり、 $O$  欠陥の捕獲電子は熱的に解放されて伝導帯に上がって電気伝導に寄与する。結晶中に  $O$  欠陥が多数生じると捕らえられた電子の波動関数が互に重なり合って来て、電子は、伝導帯に上らず隣の欠陥に飛び移るため電子伝導が起ることも考えられる。以上の事柄との対比で  $W O_3$  の場合を考えてみよう。

(i)  $W O_3$  の ohmic と non-ohmic conduction

$W O_3$  は、一般に結晶化した時は、 $W$  イオンが過剰な状態になっている。こ



児島俊臣

のため先天的にO欠陥を含んでいて、この欠陥に捕らえられた電子の内熱的に解放された電子が多いと、結晶の導電性は、自由電子による金属の場合に近いものになる。又一方、捕獲電子が電界の印加によって引き出されるときは、半導体的傾向を示すだろう。

- ・ 図11-(b)のような整流特性は、未処理結晶の場合とあまり差がない。従って真空中の熱処理が効果的なものになっていない。整流特性については、<sup>21)</sup> 沢田 <sup>22)</sup> 谷崎氏 も認めている、だから  $WO_3$  は、実は、 $WO_{3-x}$  で  $x$  が結晶によって異なっている。ある  $x$  の値をもつ結晶ならば未処理の場合でも整流特性を示すことは充分考えられる。

## (II) 水素気圏での効果

水素気圏では、環元を受けたために電流値が2桁程大きくなったことが特徴的である。この理由は、 $BaTiO_3$  の場合と同様にO欠陥に捕らえられた電子の寄与による導電性の増加である。この他に電流電圧特性に履歴現象と、弱い turnover 現象が伴う。これは、電極との接触部での熱作用と云われている。又接触層には、不純物イオンが集まり電気伝導を複雑なものにする。

## (III) Zn 気圏

Zn 気圏の場合も真空中の時と同じように未処理の場合に比して電流値は殆んど変らない。しかし履歴現象が生じた。これは、(II) のときと同様に結晶の表面に関係するだろう。

Zn 気圏の熱処理では、 $(WO_{3-x} + Zn) + \text{熱} \rightarrow \{(WO_{3-x'} + ZnO)\}$  室温 } の反応が推論され  $ZnO$  が (342) 面に現われる。<sup>9) 10)</sup> このため  $x' > x$  でO欠陥が増し、導電性が少し高くなり、結晶表面には、 $ZnO$  が層状に集まっていると考えられる。表面の  $ZnO$  が不純物イオンと共にかなりの影響をもつと思われる。

## (IV) 圧力効果

真空中の熱処理は、先に述べたように結晶に対して顕著な変化を与えない。従って、圧力効果は、未処理の結晶に於いても生じると予測される。ところで、

$W O_3$  単結晶に一定の電圧を印加しておいて加える圧力を変えると電流値が変る。このようなことは、 $BaTiO_3$  に於いては、圧力で固有抵抗が変化し、更にその変化は、圧力に対して履歴を示すと報告されている。<sup>25)</sup>  $W O_3$  に起るこの関係は、圧力の増加に従って電流が増加し、ある圧力のもとでは、印加電圧に関係なく peak が現われる。この peak を過ぎると圧力の増加に対し電流は減少する。実験に使用した結晶は、domain を含んでいて、その表面が互にわずかにジグザグしている。圧力が増加すると電極と結晶表面との接触面積が増す。白金電極は、 $W O_3$  に対して Ohmic Contact <sup>21)</sup> なので peak に到るまでの電流は大体接触面積だけで変り、加えられた圧力は結晶表面で支えられている。この peak を過ぎると圧力効果が結晶内部にまで及び変形を伴う。結晶表面に加わった圧力でジグザグが整列させられる。この時観測される電流は最大となる。このような表面の整列は圧力によらず、 $330^\circ C$  の転移点でも起る。<sup>5) 12)</sup> この圧力効果については、更に検討中である。

## § 4 光学的考察

### 4-1 $W O_3$ 単結晶の光学的性質

$W O_3$  についての光学的な研究報告は、あまり多くない。多分、1948年に長沢氏<sup>3)</sup> が可視域の屈折率が  $2.5 \sim 2.8$  であると概算したのが初めであろう。その後 S. Sawada and G. C. Danielson<sup>17)</sup> によって屈折率が直接的に測定され  $a, b, c$  各軸方向の屈折率が室温で  $n_a = 2.703$ ,  $n_b = 2.376$ ,  $n_c = 2.283$ ,  $\bar{n} = 2.454$  と報告された。この屈折率は、 $330^\circ C$  と  $700^\circ C$  の転移点で変化を示す。これら二つの転移点の間では、 $n_a, n_b, n_c$  に殆んど変化がないが高温側で小さく、低温側で大きくなる傾向を示す。又この転移点の外側ではいずれも小さくなる傾向を示す。 $W O_3$  の光学的特徴に複屈折がある。この複屈折についての詳しい実験報告には接していないが、理論的考察は、木名瀬氏<sup>26)</sup> らによって展開された。

$W O_3$  単結晶の透過率の温度依存性は、堀江氏らによって詳しく測定された。<sup>12)</sup> そして  $330^\circ C$  の monoclinic-orthorhombic の転移点では、結晶中の各 domain の表面が相互にジグザグになっているのが同一面内に整列し透過率が

大きくなることが認められた。又この domain の表面は、相互に数度の大きさ<sup>5)</sup>があるが、330℃で0になることが別の光学的方法から実験されている。

700℃の転移点附近では、透過率が減少し、温度に対して履歴がある。

光吸収については、特徴的な吸収はなく、吸収端が室温で4400Å附近に<sup>27)</sup>あり、長波長側は2.2μでなおかなりの透過率をもっている。

吸収端は、<sup>28)</sup>温度の変化に比較的敏感に変わる0~740℃の範囲では、直線的に長波長側にずれる。この現象は、 $W O_3$ を立方体で近似した場合 Muto-Oyama の band 理論<sup>29)</sup>にあてはまる。しかし740℃では、吸収端に大きな飛びが現われる。一方-10℃~50℃では履歴現象を示す。この報告では、§2で述べた熱処理を受けた時に結晶の光学吸収端が、熱処理時間を関数にしてどう変るかを調べた。

## 4-2 実験

$W O_3$  単結晶の光学吸収端に関する実験は、ナルミ商会製エバート改良型の回折格子分光機を写真法で行なった。連続光の光源には、ハロゲンランプを用い試料に当てた光はC軸方向に平行で偏光は利用しなかった。露出時間は、パシクロフィルムで夫々の試料について熱処理毎に32分を選らんだ。吸収端波長の決定は、 $H_g$  スペクトルで目盛った分散曲線を利用した。測定に供した結晶は、厚さ35~40μである、そして各熱処理毎に生じる変化を保存するため炉から取り出されたままにした。

### (i) 真空中熱処理

真空中での熱処理は、§2で述べた表1の条件で処理時間は、30, 60, 120, 180, 240分まで行なった。その結果は、図16-(a)に示している。

### (ii) 空气中

空气中の場合も真空中のときと同様に熱処理毎に縞模様の有無を顕微鏡観察して、吸収端の実験に供した。その結果は、図16-(b)のようになった。

## (Ⅲ) 水素気圏

水素気圏の場合は、参考のために、結晶に充分強い環元を施した時のようすを調べた。

非常に小さな結晶では、 $500^{\circ}\text{C}$ 、 $15\sim 20$ 分で濃紺色を呈するものと灰になるものも含まれた、そしていずれも可視光に対して不透明であった。実験は、表1の条件で15、30、60、120分について行なった。その結果は、図16-(c)に示している。

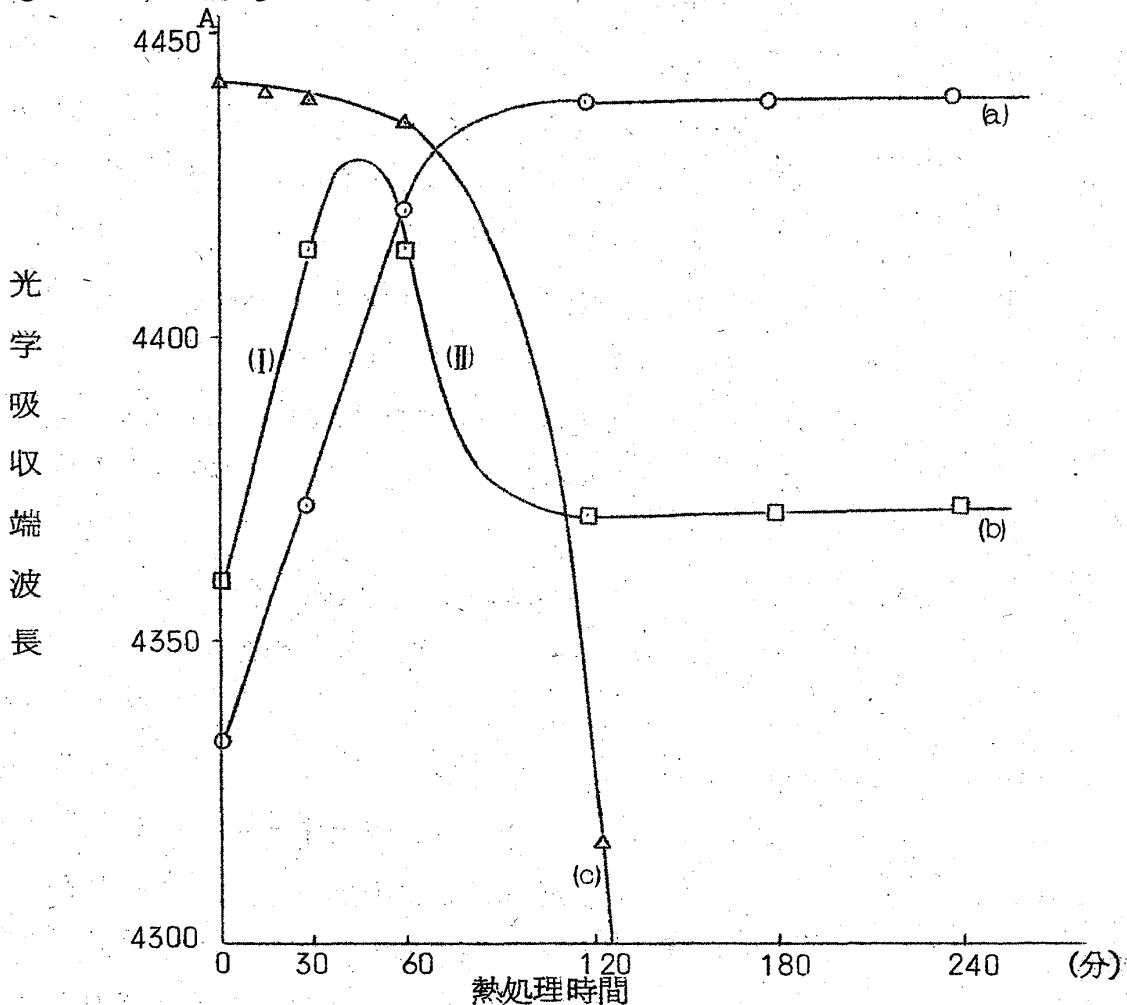


図16 熱処理された  $\text{WO}_3$  単結晶の光学吸収端の変化

(a) 真空中 (b) 空气中 (c) 水素気圏

## 4-3 結果の検討

$\text{WO}_3$  を高い真空中で熱処理すると、環元を受けて0欠陥が増加する。図6-(b)にみられるように  $2.2\mu$  附近から巾広い吸収が起る。この吸収は、0欠陥に捕らえられた電子の励起によって起る。吸収にあずかる電子のエネルギー

一準位は、伝導帯の下約 0.45 eV のところにある。そしてこの吸収は、 $\text{BaTiO}_3$  の場合<sup>24)</sup> と類似である。強く環元した  $\text{BaTiO}_3$  では赤外部は可視域に及ぶまで吸収し、可視部の吸収端は長波長側にずれる。

$\text{WO}_3$  は、先天的に O 欠陥を持っているので、低い真空中で熱処理されると炉内の残留酸素が熱的に結晶内に入り込んで x を減じる。逆に O 欠陥も出来易い条件でもある。電氣的考察に従えば、真空中の熱処理は、顕著な効果はないが、未処理のときよりも O 欠陥を増加させる。又一方不純物を結晶表面に析出させて結晶を精製し、且焼鈍効果もあるだろう。

さて、 $\text{WO}_3$  に於ける O 欠陥を考えてみると、W イオンを取り囲んで 6 コの O がある。この 6 コは、図 1 の如く配置している。文献 28) の教えに従えば、八面体の頂点に当る O は、欠陥になり難い。しかるに図 1 の  $O_1, O_2, O_3, O_4$  が欠陥を作り易い。これら 4 つの O のどこかに欠陥が出来ると、ここに捕らえられた電子は、二つの W イオンの周りを回り、水素分子状となる。そして光吸収は、水素分子状の基底状態から第 1 励起への遷移によることになる。この場合には、遷移にあづかる dipole の方向は二つの W イオンを結ぶ方向になり、吸収に支配的である。

真空中で熱処理を受け O 欠陥の増した結晶は、O 欠陥の電子による吸収の遷移間のエネルギーは同じでも遷移にあづかる電子の数が増え、自然光の内 a 或は b 方向の偏光成分に吸収が生じ結晶の吸収端は、みかけ上長波長側にずれる。吸収端波長が熱処理時間に対して一定になるのは、ある程度精製されているので、W と O と O 欠陥が平衡状態となり O 欠陥の数が定まるためと思われる。

空気中で熱処理すると、まず、a b 面内の O 欠陥がいくつか埋められる。C 軸方向の欠陥は、比較的安定である。 $\text{WO}_3$  結晶は、1750°C 付近でも安定な結晶であると云われている。しかも、1350°C 付近で結晶化されてなお O 欠陥を先天的に含んでいる。ここで行なった 500°C の熱処理では、みかけの色も殆んど変っていない。O 欠陥が消えるには少なくとも 800°C 以上の温度を必要とする。

さて、図 16-(b)(I) のところは、真空中の場合と同様な傾向を示し、未だ O 欠陥の存在を示している。(II) のところは、前述したように a b 面内に O 欠陥が生じ易いので、逆にこの欠陥が早く酸素でうめられるだろう。従

って、入射自然光は、 $a$   $b$  偏光成分による吸収が少なくなり、吸収端付近の光の強度がみかけ上強くなり、スペクトルの尾が短波長側にずれる。吸収端が熱処理時間に対して一定になるのは、1 気圧 500°C に於ける  $W$  と  $O$  と  $O$  欠陥の 3 者が熱力学的或は、化学量論的な安定が保たれるらしい。

水素気圏の場合は、環元された  $BaTiO_3$  と同様な効果が期待される。 $WO_3$  結晶も環元されると、導電性が高くなっている。勿論、 $O$  欠陥に捕らえられた電子の寄与であるが、吸収端付近では、価電子帯の上に不連続なレベルが出来ていて、このレベルへは、捕獲電子が熱的に遷される。光吸収についてはその端は、長波長側にずれて来るだろう。図 16-(c) の結果は、上の期待に対して逆の結果であり、これを  $WO_3$  の異常現象とみれば光学的に興味深い。一方、強く環元した  $WO_3$  は、可視域に不透明になるので、図 16-(c) は、環元の進行によって長波長側に反転するに違いない。更に詳しい研究は、光電変換によって進める計画である。

## § 5 総 括

$WO_3$  単結晶に見られる縞模様の出現の原因が  $Zn$  によるか、或は、酸素の挙動によるか追求した。結果は、光学的には、 $Zn$  が結晶内に拡散して縞模様を作る可能性がある。しかし X 線的には、 $Zn$  の検出は出来なかった。<sup>30)</sup> 縞模様が長時間放置されると消失することから酸素圧と温度変化からの寄与も考えられる。又電気伝導については、 $O$  欠陥が支配的であり、光学吸収端は、結晶の安定性から 500°C 附近の熱処理では、 $O$  欠陥が消失せずに残り  $WO_3$  の性質に寄与する。 $WO_3$  の物理的性質には、 $O$  欠陥の存在が重要である。又  $Zn$  との間には、縞を介して興味ある挙動が現われるかも知れない。

## あとがき

この  $WO_3$  の研究については、長年色々と大阪大学の堀江、岩井、川辺各先生の御指導を得ています。ここに御礼申し上げます。X 線の仕事に御協力下さいました理学電機の新井、高倉両氏に感謝致します。

文 献

- 1) 長沢 : 電気化学 16 (1948) 13
- 2) 長沢 : 電気化学 16 (1948) 57
- 3) 長沢 : 電気化学 17 (1949) 174
- 4) B.T. Matthias and A. Wood; Phys. Rev. 84 (1951) 1255
- 5) S. Sawada and G.C. Danielson: Phys. Rev. 113 (1959) 1005
- 6) R. Ueda and T. Kobayashi: Phys. Rev. 91 (1953) 1565
- 7) W.L. Kehl et al. : J. Appl. Phys. 23 (1952) 212
- 8) S. Tanisaki : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 573
- 9) T. Horie and T. Iwai : J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 422
- 10) T. Iwai and T. Horie : ibid 17 (1962) 1142
- 11) 児島俊臣 : 近畿大・理工・研究 3 (1968) 1
- 12) T. Horie, K. Kawabe and T. Iwai : Ann. Rep. Scient. Works, Fac. Sci. Osaka Univ. 4 (1956) 45
- 13) G. Mie : Ann. Physik 25 (1908) 377
- 14) 新井智也 : 理学電機研究課私信
- 15) W.T. Doyle : Phys. Rev. 111 (1958) 1067
- 16) A.B. Scott et al. : J. Phys. Chem. 57 (1953) 757
- 17) S. Sawada and G.C. Danielson : Phys. Rev. 113 (1959) 1008
- 18) H. Beets : Z. Phys. 71 (1931) 112
- 19) F. Seitz and D. Turnbull : Solid State Physics 4 131 (Textbook)
- 20) S. Sawada : J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 1237
- 21) S. Sawada and G.C. Danielson : Phys. Rev. 113 (1959) 803
- 21) S. Tanizaki : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 566

- 23) 児島俊臣：近畿大・理工・研究 4 (1969) 141
- 24) 川辺，植松，犬石：電学誌 84 (1964) 126
- 25) B.L.Mattes : J.Appl. Phys. 34 (1963) 682
- 26) 木名瀬他：物理学会予稿集 125 (1962. 春)
- 27) T.Kojima : J.Fac. Sci. Tech. Kinki Univ. 3 (1968) 5
- 28) T.Iwai : J.Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1596
- 29) T.Muto and S.Oyama : Prog. Theor. Phys. 5 (1950) 833
- 30) 児島俊臣：近畿大・理工・研究 4 (1969) 149